

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038330

(43)Date of publication of application : 07.02.1990

---

(51)Int.Cl.

C03B 11/00

---

(21)Application number : 63-189949

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 29.07.1988

(72)Inventor : KUSUMI YASUO  
FUJINO TAKUO

---

## (54) REGENERATION OF GLASS-FORMING TOOL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve adhesive force between a base and a regenerated hard carbon film by removing a hard carbon film using the oxygen plasma ashing method, subsequently treating the molding surface with hydrogen fluoride and then forming a new hard carbon film in regeneration of a glass-forming mold with a hard carbon film formed on a silicon-containing base.

**CONSTITUTION:** Press forming of a glass lens, etc., is carried out using a glass-forming mold with a hard carbon film formed on a silicon-containing base (e.g., silicon carbide base). In regeneration of the glass-forming mold, a hard carbon film is initially removed using the oxygen plasma ashing method and the molding surface of the forming mold is then treated with an aqueous solution of hydrogen fluoride or a salt thereof to remove silicon oxide with a weak adhesive force to the hard carbon film and expose silicon carbide with a strong adhesive force thereto. A new hard carbon film is subsequently formed on the base using the sputtering process, etc., and the resultant regenerated glass-forming mold can be repeatedly used many times without occurrence of release of the hard carbon film.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)2月7日

C 03 B 11/00

M

6359-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 ガラス成型型の再生方法

⑦ 特 願 昭63-189949

⑧ 出 願 昭63(1988)7月29日

⑨ 発 明 者 楠 美 康 男 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
⑩ 発 明 者 藤 野 拓 男 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
⑪ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
⑫ 代 理 人 弁理士 中村 静男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガラス成型型の再生方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 珪素を含む基盤上に硬質炭素膜を有するガラス成型型の上記硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去し、新たな硬質炭素膜を形成するガラス成型型の再生方法において、硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去した後、新たな硬質炭素膜を形成する前に、弗化水素又はその塩の水溶液により成型型の成型面を処理することを特徴とするガラス成型型の再生方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラス成型型の再生方法に関する。

〔従来の技術〕

プレス成形によりガラス成形体を得るための成

成型型は、プレス成形がガラス組成によって異なるが通常300～700℃という高温で行なわれるため、高温下で酸化による肌荒れを起さないこと、プレス成形後にガラスが融着しないことが要求される。また成型型の型面が光学的鏡面に加工可能なこと、成型型そのものがプレス成形時の衝撃に耐える機械的強度を有していることが必要とされる。

従来このような成型型の型材としてはタングステンカーバイド(WC)、タングステンカーバイド(WC)-コバルト(Co)合金や炭化チタン(TiC)系サーメットなどの各種サーメットが使用されている。しかしこれらの型材は、高温で酸化による肌荒れを起こすという欠点がある。高温で酸化による肌荒れを起こさず、かつ型面を鏡面に加工出来る型材としては、焼結炭化珪素の上にCVD法により緻密な炭化珪素膜を形成したものが優れている。しかしな

がらこの型材も400℃以上の高温プレスでは成形型にガラスが融着してしまうという問題点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

そこで上記炭化珪素膜の上に離型効果を有する硬質炭素膜をコーティングした成形型が本出願人により作製され、プレス時に成形型へのガラスの融着の問題は解消されている。

しかしながら、上述のような、硬質炭素膜を有する成形型を用いるプレス成形方法においても、成形操作を数百回繰返し行なっていくと硬質炭素膜が部分的に剥離して肌荒れを起こし、その結果得られるガラス成形品の表面が滑らかでないものになってしまうだけでなく、この成形型を以後の成形操作において使用することができなくなる。

炭化珪素の上にCVD法により炭化珪素膜を形成した後、硬質炭素膜をコーティングした成

形型は製作に日数がかかり、かつ高価なため、~~高価であるので~~硬質炭素膜の肌荒れにより成形操作に使用できなくなった成形型を再生する方法の開発が望まれた。

従って本発明の目的は、上記した様に硬質炭素膜が部分的に剥離して肌荒れを起したガラス成形型の再生方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、本発明のガラス成形型の再生方法は、珪素を含む基盤上に硬質炭素膜を有するガラス成形型の上記硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去し、新たな硬質炭素膜を形成するガラス成形型の再生方法において、硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去した後、新たな硬質炭素膜を形成する前に、弗化水素又はその塩の水溶液により成形型の成形面を処理することを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の再生方法が適用されるガラス成形型は、珪素を含む基盤上に硬質炭素膜を有するものである。ここに珪素を含む基盤としては、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及びその他の珪素化合物のうちの1種以上によって構成される基盤が用いられるが、特に焼結炭化珪素からなる基盤上にCVD法により緻密な炭化珪素膜を形成したものを好ましい。

また珪素を含む基盤上の硬質炭素膜は、例えばスパッターターゲットとしてグラファイトを用いるスパッター法により成膜されている。

本発明のガラス成形型の再生方法は、上述の如く、成形操作を繰返すことにより部分的に剥離した硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去した後、新たな硬質炭素膜を形成する前に、弗化水素又はその塩(以下、これらを

酸性物質ということがある)の水溶液により成形型の成形面を処理することを特徴とするものである。

本発明において、この酸性物質の水溶液による処理を酸素プラズマアッシングによる硬質炭素膜の除去工程と新たな硬質炭素膜の形成工程との間に行なうことにより、新たに形成された硬質炭素膜の基盤への付着力が向上し、繰返し成形操作に使用しても硬質炭素膜が剥離しにくい成形型を再生することができるという顕著な効果が得られるが、このような顕著な効果が得られる理由を、炭化珪素が基盤材料である場合を例にして説明すると、以下のとおりである。すなわち、成形操作を繰返し行なった後、部分的に剥離した硬質炭素膜を除去するため酸素プラズマアッシング処理を行なうと、基盤表面の炭化珪素が酸化されて酸化珪素となる。硬質炭素膜は炭化珪素のような炭化物に対しては非

常に強い付着力を有するが、基盤表面を構成する炭化珪素が酸化され酸化珪素になると硬質炭素膜の付着力は大幅に低減する。一方、酸素プラズマアッシング処理により酸化珪素となった基盤表面部分を、酸性物質（弗化水素又はその塩）の水溶液で溶解することにより炭化珪素を基盤表面に露出させると、基盤表面への硬質炭素膜の付着力が非常に強いものになる。

このことは、酸素プラズマアッシング処理のみを行なった場合および酸素プラズマアッシング処理後に、弗化水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ）水溶液による処理を行なった場合における、ESCA法による基盤表面の元素分析値を示す表1の結果からも支持される。

表1から明らかなように、酸素プラズマアッシングのみを行なった試料No. T-0の場合、酸素含有量が多く、酸素プラズマアッシングにより基盤表面の炭化珪素のかなりの割合が酸化

珪素に転化しているのに対して、酸素プラズマアッシング後に、酸性物質による処理をわずかに2分間行なった試料No. T-2の場合、酸素含有量が著しく低減し、炭素含有量が著しく増加しており、基盤表面の酸化珪素のかなりの割合が溶解除去されて、炭化珪素が露出していることが判る。

このように酸素プラズマアッシング処理の後、酸性物質の水溶液で基盤表面を処理することによって、硬質炭素膜に対する付着力の弱い酸化珪素が除去され、硬質炭素膜に対する付着力の強い炭化珪素が露出するので、基盤表面に新たな硬質炭素膜を形成した時、その付着力は非常に大きなものとなる。

本発明において、酸素プラズマアッシング後の酸性物質による処理が必須であることは上記の通りであるが、次にこの処理において酸性物質としてどのような物質が使用されるかを、表

2に示す実験結果に基づいて説明する。

表2は、基盤表面を酸素プラズマアッシングした後、種々の酸性物質で処理し、最後に新たな硬質炭素膜を形成して再生されたガラス成型型について、プレス成形を繰り返し行なった場合の回数と膜の状態を示すものであり、同表より、塩酸水溶液（試料No. A-1～2）や硝酸水溶液（試料No. A-3～4）の場合は、酸素プラズマアッシングにより基盤表面に生成した酸化珪素を溶解除去することができないので、再生成型型を用いるプレス成形を6～12回繰り返すと硬質炭素膜の剥離が認められたのに対し、弗化水素水溶液（試料No. A-12～18）や弗化水素アンモニウム水溶液（試料No. A-5～11）の場合、低濃度（0.1重量%）で40分間又は2重量%で短時間（1分間）処理しただけで、前記酸化珪素が溶解除去され基盤表面に炭化珪素を露出させることができるので、再生成型型を用いる

プレス成形を200回繰り返しても硬質炭素膜の剥離が起こらないことが明らかである。

従って本発明において用いられる酸性物質は弗化水素又はその塩（例えば弗化水素アンモニウムなど）に限定される。

また表2の実験結果より、酸性物質である弗化水素又はその塩の水溶液中の濃度は0.1重量%以上が好ましく、また酸性物質の水溶液による処理時間は1分以上が好ましい。酸性物質の濃度が低い場合、処理時間を長くする必要があり、逆に酸性物質の濃度が高い場合、処理時間は短かくてよいことはもちろんである。

酸性物質による処理を繰り返し行なうことにより、炭化珪素基盤表面の面精度や面粗度への悪影響が心配されたので、酸素プラズマアッシング、酸性物質による処理および硬質炭素膜の形成からなる本発明の成型型の再生方法を45回繰り返して実施した後、酸素プラズマアッシン

グにより硬質炭素膜を除去した炭化珪素基盤表面の変化を調べた。結果を表3に示す。

表3より、3種の成型型No. M-1~3のいずれも酸性物質による処理を多数回繰り返しても面精度及び面粗度とも殆ど変化がなく、また肉視的にも鏡面性は失われていないことが判明した。以上の結果より、炭化珪素基盤を弗化水素又はその塩で繰り返し処理しても基盤表面の面精度および面粗度に悪影響を与えないことが判る。

酸素プラズマアッシングによる硬質炭素膜の除去、酸性物質による基盤表面の処理および基盤表面上への新たな硬質炭素膜の形成を順次実施する本発明の方法を説明してきたが、上述の酸性物質による処理後、新たな硬質炭素膜の形成前に、超音波洗浄処理を行なっても良い。また再生されるべき成型型の成形面にガラスが付着されている場合には、酸素プラズマアッシン

グ前に、これを予め溶解除去しても良い。またこのガラスの溶解除去後、酸素プラズマアッシング前に超音波洗浄処理を行なっても良い。

表 1

試料No.	酸性物質による 処理時間	Si 2P(%)	C 1S(%)	O 1S(%)	計(%)
T-0	—	33.12	17.96	48.92	100.00
T-2	2分	39.70	46.53	13.77	100.00

(注) (1) 上記%はSi 2P + C 1S + O 1S = 100%とした時の原子パーセント  
(2) アッシング条件：酸素濃度0.8Torr, 高周波電力1000W  
(3) 酸性物質による処理条件：25℃の弗化水素アンモニアの20重量%水溶液に浸漬した。

表 2

試料No.	酸性物質 の種類	水溶液中 の濃度	浸漬 時間	プレス回数 と膜の状態
A-1	HCℓ	20 (重量%)	10 (分)	8回で剥離
A-2	HCℓ	20	40	10回で剥離
A-3	HNO <sub>3</sub>	20	10	12回で剥離
A-4	HNO <sub>3</sub>	20	40	6回で剥離
A-5	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	20	10	200回で剥離なし
A-6	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	5	10	200回で剥離なし
A-7	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	5	2	200回で剥離なし
A-8	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	2	1	200回で剥離なし
A-9	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	0.1	40	200回で剥離なし
A-10	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	0.1	1	20回で剥離
A-11	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	0.01	40	10回で剥離
A-12	HF	20	10	200回で剥離なし
A-13	HF	5	10	200回で剥離なし
A-14	HF	5	2	200回で剥離なし
A-15	HF	2	1	200回で剥離なし
A-16	HF	0.1	40	200回で剥離なし
A-17	HF	0.1	1	50回で剥離
A-18	HF	0.01	40	10回で剥離

(注) (1) アッシング条件：酸素濃度0.8Torr, 高周波電力1000W  
(2) 酸性物質による処理温度：25℃

表 3

型No.	初 期 状 態		45回の繰り返し後	
	面精度	面粗度	面精度	面粗度
M-1	$\lambda/20$	$R_{max}=30\text{\AA}$	$\lambda/20$	$R_{max}=35\text{\AA}$
M-2	$\lambda/20$	35 $\text{\AA}$	$\lambda/20$	35 $\text{\AA}$
M-3	$\lambda/30$	38 $\text{\AA}$	$\lambda/25$	40 $\text{\AA}$

(注) (1) アッシング条件: 酸素濃度0.8Torr, 高周波電力1000W  
 (2) 1回の酸性物質による処理条件: 25℃の弗化水素アンモニウムの20重量%に5~30分間浸漬した。  
 (3)  $\lambda$ は波長(6328 $\text{\AA}$ )を示す。

工程の酸素プラズマアッシングにより生成した基盤表面の酸化珪素を溶解除去した。

次いで、10分間水中での超音波洗浄、乾燥を行なった後、上と同様のスパッター法により基盤表面上に膜厚が500 $\text{\AA}$ の硬質炭素膜を形成して成型型を再生した。

この再生した成型型を用いてガラスレンズを200回プレス成形したが、200回後においても何等硬質炭素膜の剥離は認められず、また成型型の成形面の面精度は $\lambda/20$ 、面粗度

( $R_{max}$ )は35 $\text{\AA}$ であり、初期の状態を維持し続けた。

#### 実施例 2

所望の面形状を有する炭化珪素よりなる基盤の表面上に、膜厚が500 $\text{\AA}$ の硬質炭素膜を、スパッターターゲットとしてグラファイトを用いるスパッター法により形成した成型型を用いて、ガラスレンズのプレス成形を500回行な

#### [実施例]

次に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例 1

所望の面形状を有する炭化珪素よりなる基盤の表面上に、膜厚が500 $\text{\AA}$ の硬質炭素膜を、スパッターターゲットとしてグラファイトを用いるスパッター法により形成した成型型を用いて、ガラスレンズのプレス成形を400回行なった後、硬質炭素膜に部分的な剥離が認められたので、成型型を以下のようにして再生した。

はじめに、酸素プラズマアッシング装置内を $2 \times 10^{-2}$  Torrに真空排気後、酸素ガスを導入し1Torrとした後、1KWの高周波電力により130℃で10分間酸素プラズマアッシングを行ない硬質炭素膜を除去した。

次いで、成型型を10重量%の弗化水素アンモニウムの水溶液中に室温で1分間浸漬し、前

った後、硬質炭素膜に部分的な剥離が認められ、かつガラスの付着が認められたので、成型型を以下のように再生した。

はじめに、再生されるべき成型型を20重量%の弗化水素アンモニウム水溶液中に室温で10分間浸漬し、成型型の表面に付着したガラスチップを溶解除去し、次いで10分間水中超音波洗浄した後、乾燥処理した。

その後、酸素プラズマアッシング装置内を $2 \times 10^{-2}$  Torrに真空排気後、酸素ガスを導入し1Torrとした後、1KWの高周波電力により130℃で10分間酸素プラズマアッシングを行ない硬質炭素膜を除去した。

次いで成型型を2重量%の弗化水素アンモニウム水溶液中に室温で1分間浸漬し、前工程の酸素プラズマアッシングにより生成した基盤表面の酸化珪素や残存付着するガラスチップを溶解除去した。

次いで10分間水中での超音波洗浄、乾燥を行なった後、上と同様のスパッター法により基盤表面上に膜厚が500Åの硬質炭素膜を形成して成型型を再生した。

この再生した成型型を用いてガラスレンズを200回プレス成形したが、200回後においても何等硬質炭素膜の剥離は認められず、また成型型の成形面の面精度は $\lambda/20$ 、面粗度(R<sub>max</sub>)は35Åであり、初期の状態を維持し続けた。

上記の実施例1及び2は、基盤として炭化珪素を用いた例であるが、窒化珪素を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明のガラス成型型の再生方法によれば、再生されるべきガラス成型型の硬質炭素膜を酸素プラズマアッシングにより除去した後、新たな硬質炭素膜を形成する

前に、弗化水素又はその塩の水溶液により成型型の成形面を処理することにより、優れた付着力を有する硬質炭素膜が基盤上に形成されたガラス成型型が再生され、この再生されたガラス成型型を用いることにより、ガラスプレス成形を硬質炭素膜の剥離を起こすことなく多数回繰り返し実施することができる。

出願人    ホーヤ株式会社  
代理人    弁理士 中村静男